Mittheilungen aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule zu Brünn.

Zur directen Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten der Alkalien.

Von **M. Hönig** und **E. Zatzek.**

Für die directe Bestimmung der Kohlensäure unter Bedingungen, welche die gleichzeitige Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff herbeiführen, wie sie z. B. bei der Untersuchung der rohen Soda, Sodalaugen etc. vorliegen, ist bisher keine sichere Methode bekannt gemacht worden; nur für den Fall, als Kohlensäure und Schwefelwasserstoff neben einander zu ermitteln sind, hat Fresenius[1] schon vor längerer Zeit eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet beide Körper in einer Operation zu bestimmen.

Für den oben angegebenen Fall hat man bisnun in der Regel die Menge der Kohlensäure indirect auf massanalytischem Wege festgestellt, indem man einerseits die Summe der Säure neutralisirenden Substanzen, anderseits die Summe der Jod in Jodwasserstoff verwandelnden Schwefelverbindungen ermittelte.

In Nachstehendem soll nun eine Methode beschrieben werden, welche die gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure auf directem Wege neben gleichzeitig auftretendem

[1] Zeitschrift f. analyt. Chem. 10, 75.

Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff ermöglicht; das Princip derselben beruht darauf, dass Kaliumpermanganat unter Einhaltung gewisser Bedingungen — dieselben werden in einer zweiten Abhandlung eingehend erörtert — die Sulfide, Sulfite und Thiosulfate der Alkalien nahezu vollständig in Sulfate umsetzt, so zwar, dass nach der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ein Gemenge aller dieser Körper mit Karbonaten, bei der hierauf erfolgenden Zersetzung durch Säuren nur Kohlensäure in Gasform auftritt.

Die Ausführung dieser Methode wird in folgender Weise bewerkstelligt:

Die zu untersuchende Substanz wird in ein circa 300^{cc} fassendes Kölbchen gebracht, welches durch einen zweibohrigen Kautschukstöpsel verschlossen wird; durch die eine Bohrung führt ein Hahntrichterrohr bis nahe an den Boden des Kölbchens, durch die andere Bohrung steht dieses, mit Hilfe eines vorstossartig ausgezogenen Glasrohres, der Reihe nach mit folgenden Apparaten luftdicht in Verbindung: 1. Mit einem mit einer verdünnten und schwach angesäuerten Kaliumpermanganatlösung gefüllten Liebig'schen Kugelapparat. 2. Mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhre. 3. Mit einem mit Kalilauge ($d = 1 \cdot 27$) versehenen vorher gewogenen Liebig'schen Absorptionsapparat. 4. Mit einer U-Röhre mit Chlorcalcium gefüllt. Nachdem die einzelnen Theile des Apparates zusammengefügt sind und man sich in der bekannten Weise von dem luftdichten Verschluss an den Verbindungsstellen überzeugt hat, lässt man durch das Trichterrohr eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat — ungefähr 5 Gr zu 1 Liter gelöst — unter vorsichtigem Umschwenken so lange einfliessen, bis die Lösung bleibend dunkelroth gefärbt erscheint, mit anderen Worten ein Überschuss von Kaliumpermanganat eingetreten ist; hierauf wird die zur Zersetzung des Karbonates nothwendige Säure — man wendet verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc., niemals aber, aus leicht erklärlichen Gründen, Salzsäure an — eingeführt, der Hahn des Trichterrohres geschlossen und nun unter anfänglich sehr gelindem Erwärmen, das man allmälig bis zum schwachen Sieden der Flüssigkeit steigert, die Zersetzung des kohlensauren Salzes und die Austreibung der Kohlensäure zu Ende geführt. Man öffnet dann zum

Schlusse, indem man das Erhitzen unterbricht, den Hahn des Trichterrohres, setzt dieses entweder mit einer mit Ätzkalistücken gefüllten U-Röhre oder einer mit Kalilauge versehenen Waschflasche in Verbindung und beginnt gleichzeitig mit Hilfe eines Aspirators einen schwachen Luftstrom durch den Apparat zu saugen. Nach $^1/_2$—$^3/_4$ stündigem Durchsaugen der Luft kann der Apparat auseinander genommen werden. Die Gewichtszunahme des mit Kalilauge gefüllten Absorptionsapparates gibt natürlicherweise direct die Menge der Kohlensäure an.

Das Einschalten des mit Kaliumpermanganat gefüllten Liebig'schen Kugelapparates hat den Zweck etwa sich bildende schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff, wenn eine zur Umsetzung der Schwefelverbindungen ungenügende Menge von Kaliumpermanganat in das Kölbchen eingeführt wurde, zurückzuhalten; unter den später angegebenen Analysen findet sich ein Beispiel dafür, dass beim Hinweglassen dieses Apparates wesentlich höhere Resultate erhalten werden können.

Über die Brauchbarkeit der Methode mögen folgende Beleganalysen Aufschluss geben:

1. Angewendet wurden 0·2600 Grm. chemisch reines Natriumcarbonat, welchem 0·2870 Grm. Natriumsulfit beigemengt wurden. Zur Oxydation des letzteren kamen circa 0·2100 Grm. Kaliumpermanganat gelöst zur Verwendung und zur Zersetzung diente verdünnte Schwefelsäure.

Gefunden wurden 0·1080 Grm. Kohlendioxyd, welche 41·54 % entsprechen.

2. Es wurde ein Gemenge von 0·3290 Grm. kohlensaurem Natron und 0·3450 Grm. schwefligsaurem Natron zunächst mit einer Lösung von 0·3400 Grm. übermangansaurem Kali versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Erhalten wurden 0·1360 Grm. Kohlendioxyd, entsprechend 41·34 %.

3. 0·2890 Grm. Natriumcarbonat und 0·2800 Grm. Natriumthiosulfat mit 0·5100 Grm. Kaliumpermanganat versetzt, lieferten bei der Zerlegung mit verdünnter Salpetersäure 0·1195 Grm. Kohlendioxyd, das entspricht 41·35 %.

4. Aus einem Gemisch von 0·2550 Grm. Natriumcarbonat, 0·0940 Grm. Schwefelkalium, 01380 Grm. schwefligsaurem Natron, 0·1040 Grm. unterschwefligsaurem Natron, welches mit 0·5080 Grm. Kaliumpermanganat versetzt wurde, resultirten bei der Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure 0·1054 Grm. Kohlendioxyd, das sind 41·33 %.

Dass diese Methode auch bei Gemengen der analogen Verbindungen der alkalischen Erden gute Resultate liefert, dafür gibt das nachstehende Beispiel einen Beleg.

5. 0·3614 Grm. isländischer Doppelspath, 0·4270 Grm. schwefligsaurer Baryt, 0·4260 Grm. unterschwefligsaurer Baryt mit 0·5050 Grm. übermangansaurem Kali versetzt und verdünnter Salpetersäure zerlegt, gaben 0·1581 Grm. Kohlendioxyd, gleich 43·75 %.

	Gefunden	Berechnet
1..	.41·54 %	
2..	.41·34 %	41·51 % (für 2.–4.)
3..	.41·35 %	
4..	.41·33 %	
5..	.43·75 %	44·00 %

In einem Falle, wo der mit Kaliumpermanganat gefüllte Absorptionsapparat nicht eingeschaltet war, wurden bei 0·2510 Grm. Natriumcarbonat, 0·2660 Grm. Natriumsulfit und 0·210 Grm. übermangansaurem Kali, 0·1180 Grm. Kohlendioxyd erhalten, welche 47·01 % entsprechen; verlangt werden 41·51 %.

Mit Hilfe dieser Methode lässt sich neben der Kohlensäure die Gesammtmenge des Schwefels, welcher in den dem Carbonate beigemengten Schwefelverbindungen enthalten war, in ein und derselben Portion bestimmen. Zu dem Ende wird nach der Bestimmung der Kohlensäure, der Inhalt des Zersetzungskölbchens und des mit Kaliumpermanganat erfüllten Absorptionsapparates in ein Becherglas gespült, das überschüssige Kaliumpermanganat und der entstandene Niederschlag des manganigsauren Salzes durch Zufügen von Salzsäure und Erwärmen zerstört und nach dem Wegkochen des Chlors, die gebildete

Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt etc. Selbstverständlicherweise wird in einem solchen Falle zur Zersetzung des kohlensauren Salzes bloss Salpetersäure oder Essigsäure angewendet.

Entsprechende Beleganalysen sind in der folgenden Abhandlung: „Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen" enthalten.

Brünn, Laboratorium des Prof. Dr. Habermann.
